

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(5) Int. Cl.²: A 01 N 5/00



₍₁₎ 569 405

(21) Gesuchsnummer:

10359/72

61)

Zusatz zu:

62)

Teilgesuch von:

22)

Anmeldungsdatum:

11. 7. 1972, 18 h

33(32(31) Priorität:

Patent erteilt:

15. 10. 1975

43

Patentschrift veröffentlicht: 28. 11. 1975

(54) Titel:

Mittel zur Bekämpfung von Metallmangelerscheinungen in biologischen Systemen

[3] Inhaber:

CIBA-GEIGY AG, Basel

Vertreter:

(2) Erfinder:

Dr. Joachim Dazzi, Riehen

BEST AVAILABLE COPY

569 405

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Bekümpfung von Metallmangelerscheinungen in biologischen Systemen, das als Wirkstoff mindestens ein Schwermetall-

1

chelat eines Äthylendiamin-tetraessigsäure-Derivates entsprechend der Formel I

worin R den Phenyl- oder Naphthylrest, welche durch Halogen, Hydroxy, Mercapto, Nitro, Cyano, Thiocyano, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Sulfo, gegebenenfalls mono- oder dialkyliertes oder mono- oder diphenyliertes Sulfamoyl, das auch eine Gruppe -CH2-CH2 -SO₃H oder -CH₂-COOH tragen kann, Alkylsulfonyl und/ oder Phenyoxysulfonyl substituiert sein können, oder R den Pyridin- oder Chinolinrest, welche durch Halogen, Hydroxy, Alkyl und/oder Carbamoyl substituiert sein können, bedeutet, 20 in Kombination mit einem geeigneten Trägerstoff und/oder Verteilungsmittel enthält, sowie die Verwendung dieses Mittels.

In Formel I können Alkylreste niedere Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Kette, also Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-Reste sowie den n-Pentyl- und Hexyi-Rest und deren Isomere bedeuten. Die genannten Reste können auch den Alkylteil von Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, alkylierten Sulfamoyl-, N-Carboxyalkyl-carbamoyl-, Alkylsulfonyloder Alkoxysulfonyl-Resten bilden. C₁-C₄-Alkylreste können als halogenierte Reste ein- oder mehrfach durch Fluor, Chlor, Brom, Jod substituiert sein; bevorzugt ist der Trifluormethylrest. Als Acylreste sind in erster Linie Alkanoylreste wie der Acetyl- oder Propionylrest oder ein durch Hydroxy und Carboxyl substituierter Benzoylrest zu nennen. Acyloxy-bzw. Acylaminoreste weisen vorzugsweise ebenfalls diese Substituenten auf. Halogen kann Fluor, Chlor, Brom oder Jod sein. Ein Sulfamoylrest kann auch durch die Gruppe

-CH2-CH2-SO3H oder -CH2-COOH substituiert sein.

Chelatbildner sind bereits bekannt und haben auf vielen kommerziellen Gebieten Verwendung gefunden. Der Chelatbildner mit der weitesten Anwendung ist Äthylen-diamin-

tetraessigsäure. Es ist bereits bekannt, dass Metallchelate von Äthylendiamintetraessigsäure EDTA sowie von anderen Chelatbildnern zur Korrektur von Metallmangelerscheinungen verwendet werden, die bei Pflanzen und Säugetieren auftreten. Beispielsweise wird das Eisenchelat der Äthylendiamintetraessigsäure zur Behandlung von Eisenmangelkrankheit verwendet, die bei auf saurem Boden wachsenden Citrusgewächsen auftritt. Man weiss jedoch, dass dieses Chelat in neutraler und schwach alkalischer Lösung instabil ist. wobei eine Zersetzung auftritt, die Eisen(III)hydroxid und ein lösliches Salz der Äthylendiamintetraessigsäure ergibt. Dieses Chelat kann demzufolge zur Korrektur von Metallmangelerscheinungen, die bei auf alkalischem Boden wachsenden Pflanzen auftreten, nicht mit viel Erfolg verwendet werden.

In letzter Zeit sind die Eisenchelate der Hydroxyäthylendiamintriessigsäure und von bestimmten Äthylen-bis-(aimino-o-hydroxyphenylessigsäuren) ebenfalls für die Pflanzenernährung vorgeschlagen worden. Diese Chelate sind etwas wirksamer als die Chelate der Äthylendiamintetraessigsäure, besitzen jedoch nicht die erwünschte Stabilität über einen weiten pH-Bereich. (Brit. P. 832 989).

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Chelatbildner. die zur Komplexbildung mit Metallionen, insbesondere Eisen-35 (III)ionen, fähig sind und in einem weiten pH-Bereich stabil bleiben. Sie eignen sich somit für die Korrektur von Metallmangelerscheinungen, die sowohl bei Pflanzen auf sauren wie auch auf alkalischen Böden auftreten. Sie eignen sich auch zum Einsatz auf anderen Gebieten, für die Chelatbildner 40 bereits verwendet worden sind, beispielsweise für die analytische Chemie.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können erhalten werden, indem man das Anhydrid der Äthylendiamintetraessig-

$$0 < \frac{\sum_{C-H_{2}C}^{O}}{\sum_{D}^{O} + \sum_{C}^{O}} N - CH_{2} - CH_{2} - N < \frac{CH_{2} - C}{CH_{2} - C} > C$$

mit 2 Äquivalenten eines Amins der Formel II

$$R-NH_2$$
 (II)

in der R die unter Formel I angegebenen Bedeutungen hat,

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einer inerten Gasatmosphäre und in Gegenwart von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Es kommen z. B. folgende in Betracht: aliphatische, aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Chlorbenzol, Chloroform, Methylenchlorid, Äthylenchlorid; Äther und ätherartige Verbindungen, wie Dialkyläther. Äthylenglykolmono-oder -dialkyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan; Alkanole, wie Methanol, Äthanol n-Propanol, Isopropanol; Ketone. wie Aceton, Methyläthylketon; Nitrile,

wie Acetonitril oder 2-Methoxypropionitril; N.N-dialkylierte Amide, wie Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid, Tetramethylharnstoff; sowie Gemische dieser Lösungsmittel untereinander. Sofern das verwendete Amin oder ein Salz davon im Wasser löslich ist, lässt sich bei niedriger Temperatur, bevorzugt unter 10°C, auch Wasser als Reaktionsmedium einsetzen.

Die Reaktion kann entweder so durchgeführt werden, dass man

- a) das Anhydrid der EDTA bei Rückflusstemperatur in Lösung bringt und das Amin, ebenfalls in Lösung, dazugibt
 - b) beide Reaktionspartner in dem jeweiligen Lösungsmittel suspendiert und unter starkem Rühren bis zur Rückflusstemperatur aufheizt, oder bevorzugt

c) das Amin in Lösung bringt und das gelöste Anhydrid der EDTA bei Rückflusstemperatur zutropfen lässt.

Die Endprodukte sind kristallin und können leicht isoliert werden. Sie können getrocknet oder noch feucht zu dem entsprechenden Metallchelat umgesetzt werden. Diese Umsetzung erfolgt mit einer Schwermetallverbindung, vorzugsweise Eisen(III)chlorid, in Gegenwart von Wasser oder Alkanolen, wie Methanol oder Äthanol und Alkalimetallhydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder von Ammoniumhydroxid.

Durch Messungen wurde festgestellt, dass diese Komplexe über einen weiten pH-Bereich, insbesondere bis pH 10 beständig sind. Sie können daher mit ausgezeichnetem Erfolg auch in alkalischen Böden eingesetzt werden, während die schon lange bekannten Chelate der Äthylendiamintetraessigsäure nur in sauren Böden Anwendung finden, da sie sich in neutralen oder schwach alkalischen Böden zersetzen.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I wird durch die folgenden Beispiele erläutert. Teile bedeuten darin Gewichtsteile, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Weitere Verbindungen der Formel I, die nach den beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, sind in der sich an die Beispiele anschliessenden Tabelle aufgeführt. Die Charakterisierung einiger Verbindungen in Form ihrer Alkali- 25 salze hat vorwiegend praktische Gründe, indem die Komplexierung mit dem mehrwertigen Metallkation, wie oben angegeben, in der Regel aus der Alkalisalz-Form heraus erfolgt. Verbindungen mit aciden Gruppen werden in einigen Fällen in mehreren Formen, als Säuren, als saure Salze oder als neutrale Salze, charakterisiert.

Beispiel 1

Unter Stickstoffatmosphäre werden 200,2 g 2-Aminophenol und 1,8 Liter Acetonitril unter Rühren innerhalb von 10 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. In die entstandene Lösung gibt man bei der gleichen Temperatur während 30-40 Minuten 232 g 1,2-Bis-[2,6-dioxomorpholinyl-(4)]-äthan, heiss gelöst in 5,6 Liter Acetonitril, und erhält bereits nach 2-3 Minuten ein kristallines Produkt. Man rührt noch 16 Stunden unter Rückfluss weiter und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Die Kristalle werden abfiltriert, mit ca. 200 ml Acetonitril gewaschen und bei 80° getrocknet. Ausbeute 95% der Theorie. Das erhaltene N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-acetanilido)-1,2-diaminoäthan der Formel I (R = 2-Hydroxyphenyl) schmilzt bei 207-208° unter Zersetzung.

Beispiel 2

In einem 750 ml Sulfierkolben wird ein Gemisch, bestehend aus 20,5 g 1,2-Bis-[2,6-dioxomorpholinyl-(4)]äthan (Anhydrid der EDTA), 23 g 2-Amino-4-chlorphenol und 300 ml Isopropanol, während 1,5 Stunden sehr schnell gerührt. Nach dem Abkühlen werden bei 20° 10 40,9 g (= 94% der Theorie) N.N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'bis-(2-hydroxy-5-chlor-acetanilido)-1,2-diaminoäthan isoliert, Smp. 237-238°.

Beispiel 3

45 g N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-5chloroacetanilido)-1,2-diamino-äthan (erhalten nach dem in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Verfahren) werden in 160 ml Äthanol aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension tropft man unter Rühren 14,4 g Eisen(III)chlorid in 80 ml Äthanol und anschliessend langsam 14,4 g Natriumhydroxid in 150 ml Äthanol. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf 40°. Man lässt noch zwei Stunden weiterrühren, dampft dann das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand 24 Stunden bei 80°/12 mm.

Das entstandene Mononatriumsalz des N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-5-chloro-acetanilido)-1,2diamino-äthan-Eisen(III)-Komplexes zersetzt sich ab 200° und ergibt folgende Analysenwerte:

Ber.: C32,6 H2,7 N6,9 Na 11,3 Cl21,9 Fe 6,9% Gef.: C33,2 H3,1 N6,9 Na 10,7 Cl21,1 Fe 7,1%

Beispiel 4

In einem Becherglas werden 19 g 2-Aminophenol-4sulfosäure in 50 ml 2nNaOH bei 0° gelöst und schnell gerührt. Unter Eiskühlung werden 12,8 g 1,2-Bis-[2,6-dioxomorpholinyl-(4)]-äthan im Zeitraum von 2 Minuten eingetragen. Dabei fällt der pH-Wert schnell von 6,3 auf 4,8 und bleibt während der darauffolgenden Reaktionszeit bei pH 4 konstant. Aus dem Reaktionsgemisch werden 34 g des Na-Salzes von N,N'-Bis-(Carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxyphenyl-5-sulfonsäure)-1,2-diaminoäthan erhalten (R = 2hydroxyphenylsulfonsaures Natrium), Smp. 240-242° (Zersetzung). [Verb. 43].

Nach dem in den Beispielen 1, 2 und 4 beschriebenen Verfahren wurden noch weitere Verbindungen der Formel I:

erhalten, in der R die folgenden Bedeutungen hat:

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:	Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
1	CH ₃	239–240	12	NH-	190–191
2	OH OH	203–205	13	OCH ₃	205–206
3	СООН	284–285	14	och ₃	192–193
4	OH NO ₂	268–269 ₂	25 15	OCH ₃	153–154
5	OH CH ₃ - SO ₂ OH	264–265	16 35	H ₂ N-O ₂ S OH	235–237
6	CN	204–206	40 17	0 ₂ N - C1	235236
7	C (CH ₃) ₃	249–250	18	о́н Сн ₃ -со	237–238
8	SH	206–207	50 19 55	OH CH3-COHN-	254–255
9	H ₂ N-O ₂ S-	216–217		C-CH ₂ -NH-OC-	200–201
10	но-	226–228	60 21	NH-CO-CH ₃	204–205
11	NC OH	236	65 22	$H_2N - OC - N$	210–214 –

i -

8

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:	Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
23	HOOC —	250–251	33		. 218–219
24	ОН	213–215	34	OH OH	155158
	ÓН С1 С1	1:	5 35		229–230
25		204–205 2	0	C1	
	C1 OH	. 2	36 s	C1—COOH	232
26	COOH SO ₂ -	211–213	o 37	CH ₃ -SO ₂	230
27		280–282 3	5	no ₂ oн	
	OH	4	38	сн ₃ -ос-	209
28	ОН	258–259	39	0 ₂ N-	238
29	C1	190–192	40	C1 H ₂ N-O ₂ S-	205
30	OCH ₃	243245 s	s 41	C1- C1	216
31		185–187	⁰ 42	ноос-	310
32	so ₂ -o-	181–182	43	SO ₃ Na OH	240–242

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:	Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
44	NaO ₃ S OH	271	54 Na000	co C	OH 280–282 Tetra-Na-Salz
45	COONa	224 1	₅ 55	(CH ₃) ₂ NO	263–265 OH
46	NaO3S	290—292 ² ОН	56 25	но	234-235 Et. C ₄ H ₉
47	Br_OH	271–273 :	30 57 CO	-NH - SO ₂	Tetra-Na-Salz 240-242
48	д- <u>с</u> оон	196–198		<i></i>	=-{ Он \
49	Br - OH	241–242	. 58 40 •	NCS-	153–155
50	NO ₂	tra-Na-Salz >300	59 (nC ₁	4 ^H 9) 2 ^{NH} -SO	COONa 144–146
51	NaO3 SO3K	ra-K-Salz >300	60 H ₂ NSO	 /	Di-Na-Salz 150 OH
52	ко ₃ s он	223–225	61 NaO3S-	·CH ₂ -CH ₂ -NF	
53	CO-NH	160 170	65 62	NaO ₃ S	OH Tetra-Na-Salz >300 OONa

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
63	COOCH ₃	197–198
64		199~200
	H _{2NO2} S	
65	O ₂ N OH	216–218
	NaO3S	

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
67	NaO ₃ S OH	>300
68	F ₅ C ₆	230–234

Versuche zur Chlorose-Bekämpfung

a) 10-14 Tage alte Tomaten- und Haferpflanzen mit deutlichen durch Fe⁺⁺⁺-freie Nährlösung hervorgerufenen Chlorosesymptomen werden in eine Nährlösung nach Hewitt* eingestellt, die das Eisenchelat in Konzentrationen von 10 und 1 mg Eisen per Liter enthält. Durch eine Pufferlösung wird der pH auf 7, 5-8 stabilisert. Nach 14 Tagen wird der Versuch ausgewertet.

Das als Vergleich mitgeführte Handelsprodukt Na/Fe-Diäthylentriaminpentaessigsäure (= Sequestren 330 Fe) bewirkte gegenüber den Eisenchelaten vorliegender Erfindung geringe Farbänderung der Blätter von gelb nach grün.

* E.K. Hewitt («Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition», Techn. Comm. No. 22 Commonwealth Bureau of Horticulture and Plantation crops, East-Malling, 1966).

Verb. Nr.	Hafer 10 ppm	1 ppm	Tomate 10 ppm	1 ppm	Verb. Nr.	Hafer 10 ppm	1 ppm	Tomate 10 ppm	1 ppm
Beispiel 1	++	++	++	++	17	+	+	++	+
1	++	++	++	++	18	+	+	++	+
2	++	++	++ .	+	29	++	+	++	++
33	++	++	++	++	30	+	0	+	+
3	++	++	++	++	31	++	+	++	+
Beispiel 2	++	+	++	+	32	++	+	++	++
4	++	+	++	++	36 -	++	++	++	++
8	++	++	+	+	37	++	++	++	+
9	++	++	++	+	38	++	++	++	++
35	++	++	++	++	39	++	++	++	++
34	++	+	++	++	40	++	++	++	++
5	+	ò	++	++	41	++	++	++	++
10	++	+	++	+	42	++	++	++	++
6	++	+	++	++	11	++	+	++	++
7	++	o O	++	++	22	++	++	++	++
13	++	+	++	++	43	++	++	++	++
14	+	+	++	+	44]	++	+	++	+
15	++	++	++	++	50 }				
19	++	+	++	++	26)	++	+	++	+
20	++	o	++	++	45				
21	++	++	++	++	28	++	++	++	+
16	++	+	++	++	Sequestren				
23	++	+	++	++	330 Fe®	++	0	++	0
24	++	+	++	+			•		
27	+	0	++	+.					

>300

Erläuterung:

++ = Blätter tiefgrün

+ = Blätter hellgrün

() = Blätter gelb (Chlorose)

b) Sojapflanzen werden in Quarsand angekeimt und dann in spezielle alkalische Erde (pH = 7.8 in Wasser) gepflanzt. Wenn die obersten Blätter starke Chlorosesymptome zeigen, werden die reinen Eisenchelate in fester Form mit der ober-

sten Erdschicht vermischt und durch Wässern verteilt. Die Konzentrationen liegen bei 1 und 0,3 mg Eisen pro Topf, der drei Pflanzen enthält. Nach 14. Tagen wird die Blattfärbung bonitiert:

66

Verbindung Nummer	Konzentration Fe 1 mg	0,3 mg		
3	++	+		
5	++	+		
6	++	+		
16	++	+		
17	++	+		
18	++	+		
33	++	+		
37	++	++		
40	++	. +		
11	++	++		
22	++	+		
43	++	+		
44	++	+		
45	++	+		
Sequestren 330 Fe®	+	0		

13

++ = Blätter tiefgrün

+ = Blätter hellgrün

0 = Blätter gelb (Chlorose)

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen mit geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispersions- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate; in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:

Spritzpulver (wettable powder), Pasten; flüssige Aufarbeitungsformen:

Lösungen.

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel, Streumittel, Granulate) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgrits, Ataclay, Dolomit, Diatomeenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natrium- und Kaliumaluminiumsulfate (Feldspäte und Glimmer), Calcium- und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindemehl, Holzmehl, Nussschalenmehl, Cellulosepulver, Rückstände von Pflanzenextraktionen, Aktivkohle usw., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Die Korngrösse der Trägerstoffe beträgt für Stäubemittel zweckmässig bis ca. 0,1 mm, für Streumittel ca. 0,075 bis 0,2 mm und für Granulate 0,2 mm oder mehr.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den festen Aufarbeitungsformen betragen 0,5 bis 80%.

Diesen Gemischen können ferner den Wirkstoff stabilisierende Zusätze und/oder nichtionische, anionenaktive und kationenaktive Stoffe zugegeben werden, die beispielsweise die Haftfestigkeit der Wirkstoffe verbessern (Haft- und Klebemittel) und/oder eine bessere Benetzbarkeit (Netzmittel) sowie Dispergierbarkeit (Dispergatoren) gewährleisten. Als Klebemittel kommen beispielsweise die folgenden in Frage: Olein-Kalk-Mischung, Cellulosederivate (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose), Hydroxyäthylenglykoläther von Mono- und Dialkylphenolen mit 5–15 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8–9 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ligninsulfonsäure, deren Alkali- und Erdalkalisalze,

Polyäthylenglykoläther (Carbowaxe), Fettalkoholpolyglykoläther mit 5-20 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8-18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholteil, Kondensationsprodukte von Äthylenoxid, Propylenoxid, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd sowie Latex-Produkte.

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate, d. h. Spritzpulver (wettable powder) und Pasten, stellen Mittel dar, die
mit Wasser auf jede gewünschte Konzentration verdünnt
werden können. Sie bestehen aus Wirkstoff, Trägerstoff, gegebenenfalls den Wirkstoff stabilisierenden Zusätzen, oberflächenaktiven Substanzen und Antischaummitteln. Die Wirkstoffkonzentration in diesen Mitteln beträgt 5-80%.

Die Spritzpulver (wettable powder) und Pasten werden 15 erhalten, indem man die Wirkstoffe mit Dispergiermitteln und pulverförmigen Trägerstoffen in geeigneten Vorrichtungen bis zur Homogenität vermischt und vermahlt. Als Trägerstoffe kommen beispielsweise die vorstehend für die festen Aufarbeitungsformen erwähnten in Frage. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Trägerstoffe zu verwenden. Als Dispergatoren können beispielsweise verwendet werden: Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und sulfonierten Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd sowie Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze von Ligninsulfonsäure, weiter Alkylarylsulfonate. Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Fettalkoholsulfate, wie Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octa-30 decanole und Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, das Natriumsalz von Oleylmethyltaurid, ditertiäre Acetylenglykole, Dialkyldilaurylammoniumchlorid und fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze.

Als Antischaummittel kommen zum Beispiel Silicone in Frage.

Die Wirkstoffe werden mit den oben aufgeführten Zusätzen so vermischt, vermahlen, gesiebt und passiert, dass bei den Spritzpulvern der feste Anteil eine Korngrösse von 0,02 bis 0,04 und bei den Pasten von 0,03 mm nicht überschreitet. Zur Herstellung von Pasten werden Dispergiermittel, wie sie in den vorangehenden Abschnitten aufgeführt wurden, und Wasser verwendet.

- Ferner können die erfindungsgemässen Mittel in Form von Lösungen angewendet werden. Hierzu wird der Wirkstoff bzw. werden mehrere Wirkstoffe in geeigneten organischen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen, Wasser oder Gemischen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser gelöst. Die Lösungen sollen die Wirkstoffe in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 20% enthalten. Diese Lösungen können mit Hilfe von Spritzen (Spray) aufgebracht werden.

Den beschriebenen erfindungsgemässen Mitteln lassen sich andere biozide Wirkstoffe oder Mittel beimischen. So können die neuen Mittel ausser den genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I zum Beispiel Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Fungistatika, Bakteriostatika oder Nematozide zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums enthalten. Die erfindungsgemässen Mittel können ferner noch Pflanzendünger, andere Spurenelemente, usw. cnthalten.

Im folgenden werden Aufarbeitungsformen der neuen Wirkstoffe beschrieben. Teile bedeuten Gewichtsteile.

Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 50%igen, b) 25%igen und c) 10%igen Spritzpulvers werden die folgenden Bestandteile verwendet:

- a) 50 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der in Beispiel 2 genannten Verbindung,
 - 5 Teile Natriumdibutylnaphthylsulfonat,

- 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
- 20 Teile Kaolin,
- 22 Teile Champagne-Kreide;
- b) 25 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der Verbindung Nr. 1,
 - 5 Teile Oleylmethyltaurid-Na-Salz,
 - Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
 - 0,5 Teile Carboxymethylcellulose,
 - 5 Teile neutrales Kalium-Aluminium-Silikat,
 - 62 Teile Kaolin;
- c) 10 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der Verbindung Nr. 3,
 - 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
 - Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
 - 82 Teile Kaolin.

Der angegebene Wirkstoff wird mit den Trägerstoffen (Kaolin und Kreide) vermischt und anschliessend vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch

Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Wirkstoffkonzentration erhalten werden.

Paste

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- 45 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der Verbindung Nr. 34,
- 5 Teile Natriumaluminiumsilikat,
- 14 Teile Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,
 - 1 Teil Oleylpolyglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,
 - 2 Teile Spindelöl,
- 10 Teile Polyäthylenglykol,
- 23 Teile Wasser.

10

Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

PATENTANSPRUCH I

Mittel zur Bekämpfung von Metallmangelerscheinungen in biologischen Systemen, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff mindestens ein Schwermetallchelat eines Äthylendiamintetraessigsäure-Derivats der Formel I

worin R den Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet, welcher durch Halogen, Hydroxy, Mercapto, Nitro, Cyano, Thiocyano, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Sulfo, gegebenenfalls mono- oder dialkyliertes oder mono-oder diphenyliertes Sulfamoyl, das auch eine Gruppe

tragen kann, Alkoxysulfonyl, und/oder Phenoxysulfonyl substituiert sein kann, oder worin R den Pyridin- oder Chinolinrest bedeutet, welcher durch Halogen, Hydroxy, Alkyl, und/oder Carbamoyl substituiert sein kann, in Kombination mit einem geeigneten Trägerstoff und/oder Verteilungsmittel 45 enthält.

UNTERANSPRUCH 1

Mittel gemäss Patentanspruch I zur Bekämpfung von
³⁵ Eisenchlorose in Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet,
dass es als Wirkstoff mindestens ein Eisen(III)chelat eines
Äthylendiamintetraessigsäure-Derivats der Formel I enthält.

PATENTANSPRUCH II

Die Verwendung des Mittels gemäss Patentanspruch I zur Bekämpfung von Metallmangelerscheinungen in biologischen Systemen.

UNTERANSPRUCH 2

Die Verwendung gemäss Patentanspruch II des Mittels gemäss Unteranspruch 1 zur Bekämpfung von Eisenchlorose in Nutzpflanzen.

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)